

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003046

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/075

G03F 7/00

G03F 7/004

(21)Application number : 10-145586

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 27.05.1998

(72)Inventor : SATO HOZUMI

HANAOKA HIDEYUKI

SAKAGAMI TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 10107271 Priority date : 17.04.1998 Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new photosensitive lithographic printing plate without using a photopolymerizable compsn. by applying a compsn. containing a film-forming matrix material and particles and/or a sol having a photocatalytic function.

SOLUTION: This photosensitive lithographic printing plate is produced by applying a compsn. containing a film-forming matrix material and fine particles and/or a sol having a photocatalytic function. As for the film-forming matrix material, especially polyorganosiloxane is preferable.

The coating compsn. contains the polyorganosiloxane being a hydrolyzed product of organosilane expressed by $(R1)_nSi(OR2)_{4-n}$ and/or its partial condensate, fine particles and/or sol having a photocatalytic function, and water and/or org. solvent. In the formula, R1 is hydrogen atom or a univalent org. group, R2 is an alkyl group, acyl group or phenyl group, and n is an integer 0, 1 or 2.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The photosensitive lithography version which comes to apply to a film formation nature base-material row the constituent containing the particle and/or sol which have (B) photocatalyst ability.

[Claim 2] (A) The photosensitive lithography version according to claim 1 whose film formation nature base material is a polyorganosiloxane.

[Claim 3] The photosensitive lithography version according to claim 1 characterized by a constituent being the following (b).

(**) (A1) -- the following general formula (1)

$(R1)_nSi(OR2)_{4-n} \dots (1)$

(-- R1 shows a hydrogen atom or a univalent organic machine among a formula, R2 shows an alkyl group, an acyl group, or a phenyl group, and n is the integer of 0, 1, or 2 Constituent which contains (D) water and/or the organic solvent in the particle and/or sol row which have the hydrolyzate of an organosilane expressed with) and/or its partial condensate, and (B) photocatalyst ability.

[Claim 4] The photosensitive lithography version according to claim 1 characterized by a constituent being the following (b).

(**) (A2) -- the following general formula (2)

$(R3)_mSi(OR4)_{4-m} \dots (2)$

(R3 shows an organic machine among a formula, and R4 shows an alkyl group or an acyl group.) m is the integer of 0, 1, or 2 At least one sort of components chosen from the hydrolyzate of an organosilane and this organosilane expressed, and the partial condensate of this organosilane, (B) Constituent which contains (D) water and/or the organic solvent in the polymer row which has the silyl machine which has the silicon atom combined with the particle which has photocatalyst ability and/or the sol, (C) adding-water resolvability machine, and/or the hydroxyl group in a polymer chain.

[Claim 5] The lithography version which irradiated light at the configuration of a request for the photosensitive lithography version chosen from claims 1, 2, 3, or 4, and made the irradiation section the hydrophilic property.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003046

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

603F 7/075
603F 7/00
603F 7/004

(21)Application number : 10-145586

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 27.05.1998

(72)Inventor : SATO HOZUMI
HANAOKA HIDEYUKI
SAKAGAMI TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 10107271 Priority date : 17.04.1998 Priority country : JP

(54) PHOTOCURABLE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new photocurable lithographic printing plate without using a photopolymerizable compsn. by applying a compsn. containing a film-forming matrix material and particles and/or a sol having a photocatalytic function.

SOLUTION: This photocurable lithographic printing plate is produced by applying a compsn. containing a film-forming matrix material and fine particles and/or a sol having a photocatalytic function. As for the film-forming matrix material, especially polyorganosiloxane is preferable. The coating compsn. contains the polyorganosiloxane being a hydrolyzed product of organosilane expressed by $(R1)_nSi(OR2)_{4-n}$ and/or its partial condensate, fine particles and/or sol having a photocatalytic function, and water and/or org. solvent. In the formula, R1 is hydrogen atom or a univalent org. group, R2 is an alkyl group, acyl group or phenyl group, and n is an integer 0, 1 or 2.

no equivalents

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3046

(P 2 0 0 0 - 3 0 4 6 A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	7-コード' (参考)
G03F 7/075	511	G03F 7/075	511 2H025
7/00	503	7/00	503 2H096
7/004	501	7/004	501

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願平10-145586
 (22) 出願日 平成10年5月27日(1998.5.27)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-107271
 (32) 優先日 平成10年4月17日(1998.4.17)
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000004178
 ジェイエスアール株式会社
 東京都中央区築地2丁目11番24号
 (72) 発明者 佐藤 穂積
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 花岡 秀行
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 阪上 俊規
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 光重合性組成物を使わず、現像を必要としない感光性平版印刷版を提供すること。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサンと光触媒能を有する微粒子および/またはゾルを含有する組成物を塗布して感光性平版印刷版とする。これに所望の形状に光を照射し、照射部を親水性として平版印刷版を得る。

(2)

特開2000-3046

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 造膜性基材ならびに (B) 光触媒機能を有する微粒子および／またはゾルを含有する組成物を塗布してなる感光性平版印刷版。

【請求項2】 (A) 造膜性基材がポリオルガノシロキサンである請求項1記載の感光性平版印刷版。

【請求項3】 組成物が下記 (イ) であることを特徴とする請求項1記載の感光性平版印刷版。

(イ) (A1) 下記一般式 (1)

$$(R^1)_nSi(OR^1)_m \quad (1)$$

(式中、 R^1 は水素原子または1価の有機基を示し、 R^1 はアルキル基、アシル基またはフェニル基を示し、 n は0、1または2の整数である。) で表されるオルガノシランの加水分解物および／またはその部分縮合物、

(B) 光触媒機能を有する微粒子および／またはゾルならびに (D) 水および／または有機溶剤を含有する組成物。

【請求項4】 組成物が下記 (ロ) であることを特徴とする請求項1記載の感光性平版印刷版。

(ロ) (A2) 下記一般式 (2)

$$(R^2)_nSi(OR^2)_m \quad (2)$$

(式中、 R^2 は有機基を示し、 R^2 はアルキル基またはアシル基を示し、 m は0、1または2の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの部分縮合物から選ばれる少なくとも1種の成分、(B) 光触媒機能を有する微粒子および／またはゾル、(C) 加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体分子鎖に有する重合体ならびに (D) 水および／または有機溶剤を含有する組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3または4から選ばれた感光性平版印刷版に所望の形状に光を照射し、照射部を親水性とした平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平版印刷版に関わり、さらに詳しくは光重合性組成物からなる塗布膜を必要とせず、溶剤等による現像を必要としない感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】 平版印刷版は、例えば特開9-169173号公報に記載されているように、通常、アルミニウム板上に光重合性組成物からなる塗布膜を設けた感光性平版印刷版が使用されている。従来の感光性平版印刷版は、ネガ型とポジ型とあるが、いずれもアルミニウム板等の支持体上に光重合性組成物を塗布して感光層を形成し、所望の形状に、例えば、陰画像を通して紫外線等の活性光線を照射 (以下、「露光」という。) する。ネガ型感光性の場合、露光部を重合あるいは架橋させたのち現像して未露光部を除去する。ポジ型感光性の場合、露光部を

可溶化させた後現像して露光部を除去する。残存した塗膜層は水を反発してインクを受容する画像部となり、塗膜を除去した部分は水を受容してインクを反発する非画像部とすることにより平版印刷版が製作される。

【0003】 ネガ型感光性平版印刷版には、ジアゾ化合物とバインダー樹脂からなる感光層が広く用いられており、このジアゾ化合物としては、4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物に代表されるジアゾ樹脂が一般に常用されている。一方、上記バインダー樹脂は、その性質により、未露光部が水性アルカリ現像液により現像されるアルカリ現像型と、有機溶剤系現像液により現像される溶剤現像型に分けられる。

【0004】 近年、労働環境の安全性および衛生面から、アルカリ現像型の感光性平版印刷版が注目されており、そのためのバインダー樹脂として、例えば特公昭52-7364号公報に記載されているヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート为主体とする共重合体や、特公昭57-1656号公報に記載されているヒドロキシフェノキシプロピル (メタ) アクリレート为主体とする共重合体等が知られている。しかしながら、これらの (メタ) アクリレート系共重合体を使用した感光性平版印刷版は、インク着肉性や耐刷性が劣ったり、印刷時の処理に用いる薬品によって画像部が溶解あるいは膨潤するなどの欠点がある。これらの欠点は現像性付与のための親水性バインダーに由来するものであり、本質的に湿式現像では不可避な問題である。すなわち、環境面、安全面、省エネの面から湿式現像システム不要な印刷版が理想とされてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、光重合性組成物を使わない新規な感光性平版印刷版を提供することにある。本発明の別の課題は、感光性平版印刷版において問題となる現像に関し、溶剤もアルカリ水も使用せずに、露光により親水部分と疎水部分のコントラストを得ることができる感光性平版印刷版を提供することにある。本発明のさらなる課題は、機械的強度が高く、耐薬品性があり、かつ刷版を長時間保存した後も安定した印刷特性が確保される平版印刷版を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前述した問題を克服した新規な発想に基づく感光性平版印刷版を得るために鋭意研究した結果、光触媒機能を有する材料が高度な親水性を発揮することを利用することで課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。即ち本発明の要旨は、(A) 造膜性基材ならびに (B) 光触媒機能を有する微粒子および／またはゾルを含有する組成物 (以下、「コーティング組成物」ともいう。) を塗布してなる感光性平版印刷版にある。造膜性基材としては特にポリオルガノシロキサンが好ましい。

(3)

特開2000-3046

3

【0007】本発明の他の要旨は、前記コーティング組成物が次の(イ)および(ロ)から選ばれたものであることを特徴とする感光性平版印刷版にある。

(イ) (A1) 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は水素原子または1価の有機基を示し、 R^1 はアルキル基、アシル基またはフェニル基を示し、 n は0、1または2の整数である。)で表されるオルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物であるポリオルガノシロキサン、(B)光触媒能を有する微粒子および/またはゾルならびに(D)水および/または有機溶剤を含有する組成物。

【0008】(ロ) (A2) 下記一般式(2)



(式中、 R^1 は有機基を示し、 R^1 はアルキル基またはアシル基を示し、 m は0、1または2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの部分縮合物から選ばれる少なくとも1種の成分であるポリオルガノシロキサン、

(B)光触媒能を有する微粒子および/またはゾル、

(C)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体分子鎖に有する重合体ならびに(D)水および/または有機溶剤を含有する組成物。さらに本発明の要旨は、前記の感光性平版印刷版に陰画像を通じて光を照射し、照射部を親水性とした平版印刷版にある。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(A)造膜性基材：本発明で用いる造膜性基材は、

(B)成分が混合可能で且つ(B)成分により分解、劣化等が生じ難いこと、および親水性/疎水性が中間領域にあることが必要である。さらにガラス転移温度が高めでないと、印刷時に紙粉を拾いやすい問題が生じる。これらの条件を満たすポリマーとして、ポリオルガノシロキサン、熱硬化型シリコーン、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等があるが、前記の条件を満たす造膜性樹脂であれば使用可能である。これらの中、ポリオルガノシロキサンが化学的に安定であり、親水性/疎水性のバランスが適度であって好ましい。本発明では造膜性基材としてポリオルガノシロキサンを主にして記載するが、前記その他の樹脂を用いる場合は、それぞれの樹脂の特性に応じて、(B)成分を混合し、造膜すればよい。

【0010】(A)ポリオルガノシロキサンは、次の繰り返し単位を有するものである。



ここでRは、水素原子または1価の有機基を示し、Rの40～100%は好ましくは炭素数1～8のアルキル基

4

であるが、Rの40%以下は水素原子および前記アルキル基以外の有機基であってもよい。ポリオルガノシロキサンの好ましい例は次の(A1)と(A2)である。

(A1) 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は水素原子または1価の有機基を示し、 R^1 はアルキル基、アシル基またはフェニル基を示し、 n は0、1または2の整数である。)で表されるオルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物。

(A2) 下記一般式(2)



(式中、 R^1 は有機基を示し、 R^1 はアルキル基またはアシル基を示し、 m は0、1または2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの部分縮合物から選ばれる少なくとも1種の成分。

【0011】(B)成分：光触媒能を有する微粒子および/またはゾル

(B)成分は、好ましくは光触媒能を有する半導体の微粒子および/またはゾルからなる。光触媒能を有する半導体としては、例えば、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 $SrTiO_3$ 、 $FeTiO_3$ 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 RuO_4 、 CdO 、 $CdFeO_3$ 、 $LaRhO_3$ 等の金属酸化物および CdS 、 $CdSe$ 、 GaP 、 $GaAs$ 、 MoS_2 等を挙げることができ、好ましくは金属酸化物であり、特に好ましくは TiO_2 と ZnO である。さらに好ましくはアナターゼ型 TiO_2 である。本願発明は外部からの光照射による微粒子の光触媒能を活用するものであるため、該微粒子としては、光活性を妨げるような表面処理を施していないものの使用が好ましい。(B)成分の存在形態には、微粒子からなる粉体、微粒子が水中に分散した水系ゾル、微粒子がイソプロピルアルコール等の極性溶媒またはトルエン等の非極性溶媒中に分散した溶媒系ゾルの3種類がある。溶媒系ゾルの場合、半導体微粒子の分散性によってはさらに水や溶媒で希釈して用いてもよい。これらの存在形態における半導体微粒子の平均粒子径は、光触媒能の観点では小さいほど好ましく、通常、 $1\mu m$ 以下、好ましくは $0.5\mu m$ 以下、特に好ましくは $0.1\mu m$ 以下である。(B)成分が水系ゾルあるいは溶媒系ゾルである場合の固形分濃度は、50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは40重量%以下である。

【0012】(B)成分を組成物中に配合する方法としては、(i)前記(A1)成分と後述する(D)～

(L)成分等からなる組成物の調製後に、あるいは前記(A2)成分と後述する(C)～(L)成分等からなる組成物の調製後に(B)成分を添加する方法、(ii)上記(i)の組成物を調製する時に(B)成分を添加する方法がある。また、(B)成分が水系ゾルである場合は、(i)の方法で添加するのが好ましく、また後述す

(4)

特開2000-3046

5

6

る(G)成分の配合により系内の粘性が上昇する場合にも、(ii)の方法で(B)成分を(i)の組成物の調製時に添加する方が好ましい。組成物(イ)および組成物(ロ)において、(B)成分は、単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0013】以下、本発明で使用する(A)成分および(B)成分を含有するコーティング組成物を構成する各成分について、順次説明する。

(A1)成分

組成物(イ)における(A1)成分は、前記一般式

(1)で表されるオルガノシラン(以下、「オルガノシラン(1)」という。)の加水分解物および/またはその部分縮合物からなり、一般式(1)のnが0、1または2の整数である成分を少なくとも1種含有する加水分解物および/またはその部分縮合物からなり、組成物

(イ)中において主たる結合剤として作用するものである。一般式(1)において、R¹で表される有機基としては、炭素数1~8の有機基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基、アシル基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基等のほか、これらの基の置換誘導体を挙げることができる。

【0014】R¹の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、ウレイド基、アンモニウム塩基等を挙げることができる。但し、これらの置換誘導体からなるR¹の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。一般式(1)中にR¹が複数存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0015】また、R¹としては炭素数1~8の有機基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等のアルキル基を挙げることができ、アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、カプロイル基等を挙げることができる。一般式(1)中に複数存在するR¹は、相互に同一でも異なってもよい。

【0016】一般式(1)のnが1であるオルガノシラン(1)の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシル

トリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、メチルトリフェノキシシラン等を挙げることができる。

【0017】前記一般式(1)のnが1である前記オルガノシラン(1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0018】一般式(1)のnが2であるオルガノシラン(1)の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、n-ペンチル・メチルジメトキシシラン、n-ペンチル・メチルジエトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジメトキシシラン、シクロヘキシル・メチルジエトキシシラン、フェニル・メチルジメトキシシラン、フェニル・メチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘブチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘブチルジエトキシシラン、

50

(5)

特開 2000-3046

7

8

シシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシシラン、ジフェニルジメトキシシシラン、ジフェニルジエトキシシシラン等のジアルコキシシシラン類のほか、ジメチルジアセチルオキシシシラン、ジメチルジフェノキシシシラン等を挙げることができる。これらの一般式 (1) の *n* が 2 であるオルガノシシラン (1) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0019】 *n* が 0 のオルガノシシランの具体例としては、テトラメトキシシシラン、テトラエトキシシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシシラン、テトラアセチルオキシシシラン、テトラフェノキシシシラン等を挙げることができる。これらのオルガノシシランのうち、トリアルコキシシシラン類が好ましく、さらに好ましくはメチルトリメトキシシシラン、メチルトリエトキシシシラン、エチルトリメトキシシシラン、エチルトリエトキシシシランである。

(A1) 成分の市販品には、三菱化学 (株) 製の MKC シリケート、多摩化学 (株) 製のシリケート、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のシリコンレジン、東芝シリコン (株) 製のシリコンレジン、日本ユニカ

(株) 製のシリコンオリゴマー等があり、これらを使用してもよい。これらのオルガノシシランは、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0020】オルガノシシラン (1) は、予め加水分解・部分縮合させて (A1) 成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシシラン (1) を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水

(D) 成分) を添加することにより、オルガノシシラン (1) を加水分解・部分縮合させて、(A1) 成分とすることが好ましい。

【0021】(A1) 成分が部分縮合物として使用されるとき、該部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「*M_w*」という。) は、通常、8,000~10,000、好ましくは 1,000~50,000 の範囲にある。部分縮合物からなる (A1) 成分の *M_w* は、組成物の成膜性、あるいは塗膜の硬度や柔軟性等に応じて適宜選定される。

【0022】(A2) 成分

組成物 (ロ) における (A2) 成分は、前記一般式

(2) で表されるオルガノシシラン (以下、「オルガノシシラン (2)」という。)、オルガノシシラン (2) の加水分解物およびオルガノシシラン (2) の部分縮合物から選ばれる少なくとも 1 種からなり、組成物 (ロ) 中において主たる結合剤として作用するものである。

【0023】一般式 (2) において、*R*³ の有機基としては炭素数 1~8 の有機基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチ

ル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、アシル基、グリシジル基、(メタ) アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基等のほか、これらの基の置換誘導体等を挙げることができる。

【0024】*R*³ の置換誘導体における置換基として

は、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ) アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基等を挙げることができる。但し、これらの置換誘導体からなる *R*³ の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて 8 以下である。一般式 (2) 中に *R*³ が複数存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0025】また、*R*⁴ としては炭素数 1~8 の有機基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等のアルキル基を挙げることができる。アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基等を挙げることができる。一般式 (2) 中に複数存在する *R*⁴ は、相互に同一でも異なってもよい。

【0026】このようなオルガノシシラン (2) の具体例としては、テトラメトキシシシラン、テトラエトキシシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシシラン等のテトラアルコキシシシラン類；メチルトリメトキシシシラン、メチルトリエトキシシシラン、エチルトリメトキシシシラン、エチルトリエトキシシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシシラン、ビニルトリメトキシシシラン、ビニルトリエトキシシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシシラン、フェニルトリメトキシシシラン、フェニルトリエトキシシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシシラン、3,3,3-トリフクロプロピルトリメトキシシシラン、3,3,3-トリフクロプロピルトリエトキシシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシシラン、3-ヒドロキシプロピ

(6)

特開 2000-3046

9

ルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシラン、トリメチルアセチルオキシシラン等を挙げることができる。

【0027】これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、またトリアルコキシシラン類としては、メチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、またジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。(A2)成分の市販品には、三菱化学(株)製のMKCシリケート、多摩化学(株)製のシリケート、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のシリコンレジン、東芝シリコーン(株)製のシリコンレジン、日本ユニカ(株)製のシリコンオリゴマー等があり、これらを使用してもよい。(A2)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0028】本発明において、オルガノシラン(2)としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいはトリアルコキシシラン80モル%以上とジアルコキシシラン20モル%未満との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することによ

10

り、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

【0029】オルガノシラン(2)は、そのまま、あるいは加水分解物または部分縮合物として使用される。オルガノシラン(2)を加水分解物および/または部分縮合物として使用する場合は、予め加水分解・部分縮合させて(A2)成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン(2)を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン(2)を加水分解・部分縮合させて、(A2)成分とすることが好ましい。(A2)成分が部分縮合物として使用されるとき、該部分縮合物のMwは、好ましくは800~100,000、さらに好ましくは1,000~50,000である。

【0030】組成物(イ)および組成物(ロ)においては、(B)成分の光触媒能により、微弱な光によっても短時間で塗膜表面が親水性化され、その結果他の塗膜性能を実質的に損なうことなく、塗膜の耐汚染性を著しく改善できることが明らかとなった。しかも、組成物

(イ)および組成物(ロ)から得られる塗膜中では、(B)成分が前記(A1)成分あるいは(A2)成分等と共縮合しており、塗膜の親水性、耐汚染性が長期にわたり持続される。

【0031】(B)成分を組成物中に配合する方法としては、前記(A1)または(A2)成分と後述する

(A)、(B)以外の成分からなる組成物の調製後に添加してもよく、あるいは該組成物の調製時に添加し、

(B)成分の存在下で(A1)成分あるいは(A2)成分等を加水分解・部分縮合させることもできる。(B)成分を組成物の調製時に添加すると、(B)成分中の半導体化合物を(A1)成分あるいは(A2)成分等と共縮合させることができ、得られる塗膜の防汚染性の長期耐久性が改善される。また、(B)成分が水系ゾルである場合は、組成物の調製時に添加するのが好ましく、また後述する(G)成分の配合により系内の粘性が上昇する場合にも、(B)成分を組成物の調製時に添加する方が好ましい。組成物(イ)、(ロ)において、(B)成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0032】(B)成分の使用量は、造膜性基材である(A)成分100重量部に対して、固形分で、通常、1~500重量部、好ましくは5~400重量部である。

(B)成分の量がこの範囲以下では光照射後の親水化の程度が印刷版用として不足であり、他方、この範囲以上では造膜が困難となる。

【0033】(D)成分

組成物(イ)および(ロ)における(D)成分は、水および/または有機溶剤からなる。組成物(イ)、(ロ)における水の使用量は、(A1)および(A2)成分中のオルガノシランの合計1モルに対して、通常、0.5

(7)

特開2000-3046

11

～3モル、好ましくは0.7～2モル程度である。

【0034】また、組成物(ロ)は、前記(A2)成分と(B)成分および後述する(C)成分を必須とし、目的に応じて後述する(E)～(L)成分等を含有するものであるが、通常、組成物を調製する際に、水が、オルガノシラン(2)や(D)成分を加水分解・部分縮合反応させ、あるいは粒子状成分を分散させるために添加することが好ましい。

【0035】組成物(ロ)における水の使用量は、(A2)におけるオルガノシラン(2)1モルに対して通常、0.5～3モル、好ましくは0.7～2モル程度である。組成物(イ)における有機溶剤(D)としては、前記各成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等の1種類以上を挙げることができる。

【0036】これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等を挙げることができる。

【0037】また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等を、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等を、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0038】本発明で用いるコーティング組成物(感光性組成物)は組成物(イ)、組成物(ロ)共に全固形分濃度は、好ましくは5～50重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。例えば、薄膜形成基材への含浸を目的とするときには、通常、5～30重量%であり、また厚膜形成を目的で使用するときには、通常、20～50重量%、好ましくは30～45重量%である。組成物の全固形分濃度が5重量%未満では塗膜形成が劣り、一方50重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。

【0039】組成物(イ)は、前記(A1)、(B)、(D)成分を必須とし、場合により後述する(E)～(H)成分等を含有するものである。組成物(ロ)は、前記(A2)、(B)、(D)および次に述べる(C)成分等を必須とし、場合により後述する(E)～(H)成分等を含有するものである。(D)成分の水は、組成物を調製する際に、オルガノシランを加水分解・部分縮合

12

反応させ、あるいは粒子状成分を分散させるために添加される。

【0040】(C)成分

組成物(ロ)における(C)成分は、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基(以下、「特定シリル基」という。)を電合体分子鎖の末端および/または側鎖に有する重合体からなる。このような(C)成分は、組成物(ロ)のコーティング用組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が前記(A2)成分および(B)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらす成分である。(C)成分における特定シリル基の含有量は、ケイ素原子の量に換算して、特定シリル基の導入前の重合体に対して、通常、0.001～20重量%である。

【0041】特定シリル基は、好ましくは下記一般式(4)

【0042】

【化1】



【0043】(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基等の加水分解性基または水酸基を示し、R⁵は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアラルキル基を示し、iは1～3の整数である。)で表される。

【0044】(C)成分としては、例えば、(a)前記一般式(4)に対応するヒドロシラン化合物(以下、「ヒドロシラン化合物(i)」という。)を、炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体(以下、「不飽和ビニル系重合体」という。)中の該炭素-炭素二重結合に付加反応させる方法、(b)下記一般式(5)

【0045】

【化2】



【0046】(式中、X、R⁵、iは一般式(4)におけるそれぞれX、R⁵、iと同義であり、R⁶は重合性二重結合を有する有機基を示す。)で表されるシラン化合物(以下、「不飽和シラン化合物(ii)」という。)と、他のビニル系単量体とを共重合する方法等により製造されるものを挙げることができる。

【0047】前記(a)の方法に使用されるヒドロシラン化合物(i)としては、例えば、メチルジクロロシラン、トリクロロシラン、フェニルジクロロシラン等のハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメト

(8)

特開 2000-3046

13

キシシラン、トリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン等アシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル・アミノキシシラン等のアミノキシシラン類等を挙げることができる。これらのヒドロシラン化合物

(i) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0048】また、前記(a)の方法に使用される不飽和ビニル系重合体は、水酸基を有する重合体以外であれば特に限定されず、例えば、下記(a-1)や(a-2)の方法あるいはこれらの組み合わせ等によって製造することができる。即ち、(a-1)官能基(以下、「官能基(α)」という。)を有するビニル系単量体(共)重合したのち、該(共)重合体中の官能基(i)に、該官能基(α)と反応しうる官能基(以下、「官能基(β)」という。)と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の側鎖に炭素-炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造することができる。(a-2)官能基(α)を有するラジカル重合開始剤(例えば4, 4-アゾビス-4-シアノ吉草酸等)を使用し、あるいはラジカル重合開始剤と連鎖移動剤の双方に官能基(α)を有する化合物(例えば4, 4-アゾビス-4-シアノ吉草酸とジチオグリコール酸等)を使用して、ビニル系単量体

(共)重合して、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端にラジカル重合開始剤や連鎖移動剤に由来する官能基

(α)を有する(共)重合体を合成したのち、該(共)重合体中の官能基(α)に、官能基(β)と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和ビニル系重合体を製造することができる。

【0049】(a-1)および(a-2)の方法における官能基(α)と官能基(β)との反応の例としては、カルボキシル基と水酸基とのエステル化反応、カルボン酸無水物基と水酸基との開環エステル化反応、カルボキシル基とエポキシ基とのエステル化反応、カルボキシル基とアミノ基とのアミド化反応、カルボン酸無水物基とアミノ基との開環アミド化反応、エポキシ基とアミノ基との開環付加反応、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応や、これらの反応の組み合わせ等を挙げることができる。

【0050】官能基(α)を有するビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロ-

14

ル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル等の水酸基含有ビニル系単量体；2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノエチルビニルエーテル、N, N-ジメチルアミノ(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノ(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有ビニル系単量体；1, 1, 1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド等のアミノイミド基含有ビニル系単量体、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有ビニル系単量体等を挙げることができる。これらの官能基(α)を有するビニル系単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0051】官能基(α)を有するビニル系単量体と共重合させる他のビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、イタコン酸ジアミド、α-エチルアクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等を挙げることができる。これらの他のビニル系単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0052】官能基(β)と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物としては、例えば、官能基(α)を有するビニル系単量体と同様のビニル系単量体や、前記水酸基含有ビニル系単量体とジイソシアネート化合物とを等モルで反応させることにより得られるイソシアネート基含有不飽和化合物等を挙げることができる。

【0053】また、前記(b)の方法に使用される不飽和シラン化合物(i i)の具体例として次が挙げられる。 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}$ 、 $\text{CH}_3=\text{CHSiCl}_2$ 、 $\text{CH}_3=\text{CHCOO}(\text{C}$

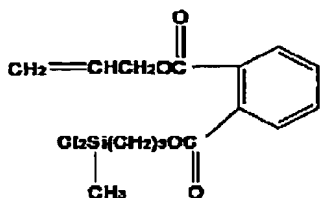
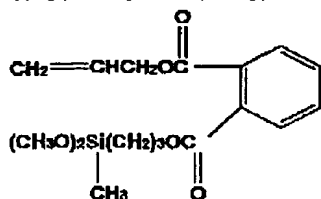
50

(9)

特開2000-3046

15

H_2), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)$,
 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}$
 $\text{H}_3)$, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}$
 $\text{H}_3)$, SiCl_3 , $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)$,
 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}$

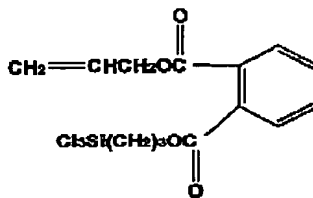
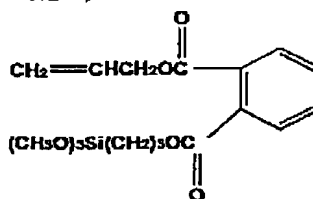


16

$\text{O}(\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{C}$
 $(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_3)$, SiCl_3 , $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}$
 $\text{H}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)$, SiCl_3 ,

【0054】

【化3】



【0055】これらの不飽和シラン化合物 (ii) は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

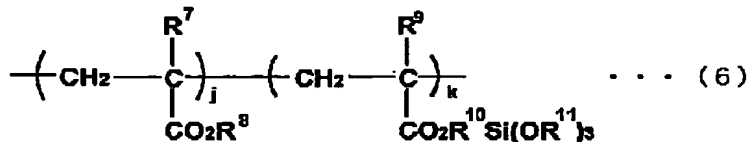
【0056】また、不飽和シラン化合物 (ii) と共重合させる他のビニル系単量体としては、例えば、前記 (a-1) の方法について例示した官能基 (α) を有するビニル系単量体や他のビニル系単量体等の1種以上を

挙げることができる。

【0057】以上のようにして得られる (C) 成分の好ましい例を、より具体的に示すと、下記一般式 (6) で表されるトリアルコキシシリル基含有 (メタ) アクリレート系共重合体を挙げることができる。

【0058】

【化4】



【0059】(式中、 R^7 は水素原子またはメチル基を示し、 R^8 はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基を示し、 R^9 は R^7 と同義であり、 R^{10} はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基を示し、 R^{11} は R^9 と同義であり、 $k/(j+k)=0.01 \sim 0.4$ 、好ましくは0.02~0.2である。)

【0060】また、(C) 成分の他の具体例としては、特定シリル基含有エポキシ樹脂、特定シリル基含有ポリエステル樹脂、特定シリル基含有フッ素樹脂等を挙げることができる。

【0061】前記特定シリル基含有エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテル、脂肪族ポリグリ

シジルエステル等のエポキシ樹脂中のエポキシ基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、ビニルシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類等を反応させることにより製造することができる。また、前記特定シリル基含有ポリエステル樹脂は、例えば、ポリエステル樹脂中に含有されるカルボキシ基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類等を反応させることにより製造することができる。

【0062】また、前記特定シリル基含有フッ素樹脂は、例えば、フッ化エチレン等の(共)重合体中に含有されるカルボキシ基や水酸基に、特定シリル基を有するアミノシラン類、カルボキシシラン類、グリシジルシラン類等を反応させることにより製造することができる。(C) 成分のポリスチレン換算数平均分子量(以下、「 M_n 」という。)は、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは4,000~50,000

(10)

特開 2000-3046

17

18

00である。

【0063】組成物(ロ)において、(C)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。組成物(ロ)における(C)成分の使用量は、(A2)成分におけるオルガノシラン(I)100重量部に対して、通常、2~900重量部、好ましくは10~400重量部、さらに好ましくは20~200重量部である。さらに、組成物(イ)および組成物(ロ)には、下記の(E)~(L)成分を配合することができる。

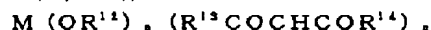
【0064】(E)成分

(E)成分は、組成物(イ)においては、(A1)成分等の加水分解・縮合反応を促進し、また組成物(ロ)においては、(A2)成分、(C)成分等の加水分解・縮合反応を促進する触媒からなる。

【0065】組成物(イ)および組成物(ロ)においては、(E)成分を使用することにより、得られる膜の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成するポリシロキサン樹脂のMnが大きくなり、強度、長期耐久性等に優れた塗膜を得ることができ、かつ膜の厚膜化やコーティング作業も容易となる。このような(E)成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物(以下、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という。)が好ましい。(E)成分のうち、酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等を挙げることができ、好ましくは酢酸である。

【0066】また、アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができ、好ましくは水酸化ナトリウムである。

【0067】また、有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式



(式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立にエチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 R^{14} は、 R^{15} および R^{15} と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等の炭素数1~16のアルコキシ基を示し、pおよびqは0~4の整数で、 $(p+q) = (Mの原子価)$ である。)で表される化合物、あるいはこれらの化合物の部分加水分解物を挙げることができる。

【0068】有機金属化合物等の具体例としては、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、トリ-n-ブトキシ-

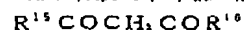
エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物;テトラ-i-プロポキシチタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウム等の有機チタン化合物;トリ-i-プロポキシアルミニウム、ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-i-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等の有機アルミニウム化合物や、これらの化合物の部分加水分解物等を挙げることができる。

【0069】これらのうち、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいはこれらの化合物の部分加水分解物が好ましい。(E)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0070】組成物(イ)および組成物(ロ)における(E)成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、前記(A1)成分におけるオルガノシランの合計100重量部あるいは前記(A2)成分におけるオルガノシランの合計100重量部に対して、通常、0~100重量部、好ましくは0.01~80重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部であり、有機金属化合物等の場合、前記(A1)成分におけるオルガノシランの合計100重量部あるいは前記(A2)成分におけるオルガノシランの合計100重量部に対して、通常、0~100重量部、好ましくは0.1~80重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部である。この場合、(E)成分の使用量が100重量部を超えると、組成物の保存安定性が低下したり、膜がわれやすくなる傾向がある。

【0071】(F)成分

(F)成分は、下記一般式

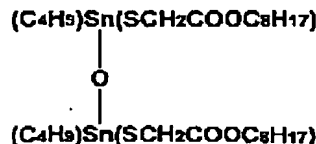


(式中、 R^{15} および R^{16} は、前記金属キレート化合物における各一般式のそれぞれ R^{12} および R^{14} と同様である。)で表されるβ-ジケトン類および/またはβ-ケ

特開 2000-3046

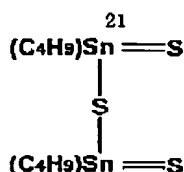
20

【化6】



(12)

特開 2000-3046



【0084】等のスルフィド型有機錫化合物；(C₄H₉)₂SnO、(C₈H₁₇)₂SnO等の有機錫オキサイドや、これらの有機錫オキサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等を挙げることができる。(H)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0085】(H)成分の使用量は、組成物(I)においては、前記(A1)成分におけるオルガノシラン

(1)100重量部に対して、通常、0~100重量部、好ましくは0.1~80重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部であり、また第2組成物においては、前記(A2)成分におけるオルガノシラン(2)100重量部に対して、通常、0~100重量部、好ましくは0.1~80重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部である。(H)成分の使用量が100重量部を越えると、平版印刷版としての耐久性に劣る。

【0086】その他の成分(J)~(L)

さらに、本発明に用いるコーティング組成物には、必要に応じて(J)染料、(K)可塑剤、(L)界面活性剤(レベリング剤)等の常套の添加剤を配合することもできる。コーティング組成物の着色に使用される好ましい(J)染料としては、油性染料、塩基性染料を挙げることができる。このような染料の具体例としては、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー、メチルバイオレット、エチルバイオレット、ローダミンB、ピクトリアピュアブルーBOH(保土谷化学工業(株)製)、オイルブルー#613(オリエント化学工業(株)製)、パーマネントブルー#47(大同化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0087】これらの染料の配合量は、全コーティング組成物の0.1~5重量%が好ましい。0.1重量%以下では染料添加による着色効果に乏しく、また5重量%を越えると感光性平版印刷版として重要な特性である感度が低下する。前記(K)可塑剤や(L)界面活性剤は、コーティング組成物の塗布性を良くしたり、コーティング組成物の支持体への接着性を向上させる目的で用いられる。

【0088】(K)可塑剤としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ-n-ブチルフタレート、ジ-n-ヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、n-ブチルベンジルフタレート、

22

ジイソノニルフタレート、エチルブチルエチルグリコール、ジメチルイソフタレート、トリ-n-ブチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリ-n-オクチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリ(2-クロロエチル)フォスフェート、クエン酸トリ-n-ブチル等を挙げることができる。これらの可塑剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。前記可塑剤の配合量は、全感光性組成物の0.5~3重量%が好ましい。

【0089】(L)界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0090】コーティング組成物の製造

組成物(I)を製造するに際しては、(E)成分における有機金属化合物等と(F)成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、有機金属化合物等と(F)成分とを使用する場合は、好ましくは、(A1)~(F)成分のうち(F)成分を除いた混合物を得たのち、これに(F)成分を添加する方法、具体的には下記①~④の方法が採用される。

① (A1)成分を構成するオルガノシラン(1)、

(B)成分、必要量の有機溶剤および(E)成分からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行ったのち、(F)成分を添加する方法。

② (A1)成分を構成するオルガノシラン(1)、

(B)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行い、次いで(E)成分を加えて混合して、さらに部分縮合反応を行ったのち、(F)成分を添加する方法。

【0091】また、組成物(I)のコーティング用組成物は、場合により

③ (B)成分を除いた各成分を用いて前記①あるいは②の方法を実施したのち、(B)成分を添加する方法、によっても調製することができる。なお、組成物(I)においては、(A1)~(F)成分以外の成分は、組成物を調整する適宜の段階で添加することができる。

【0092】また、組成物(ロ)を調製するに際しては、(E)成分における有機金属化合物等と(F)成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、有機金属化合物等と(F)成分とを使用する場合は、好ましくは、(A2)~(F)成分のうち(F)成分を除いた混合物を得たのち、これに(F)成分を添加する方法、具体的には下記⑤~⑥の方法が採用される。

④ (A2)成分を構成するオルガノシラン(2)、

(B)成分、(C)成分、(E)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行ったのち、(F)成分を添加する方法。

⑤ (A2)成分を構成するオルガノシラン(2)、

50

(13)

特開 2000-3046

23

(B) 成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行い、次いで (C) 成分および (D) 成分を加えて混合して、さらに部分縮合反応を行ったのち、(F) 成分を添加する方法。

⑤ (A2) 成分を構成するオルガノシラン (2)、

(B) 成分、(E) 成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・部分縮合反応を行い、次いで (C) 成分を加えて混合してさらに部分縮合反応を行ったのち、(E) 成分を添加する方法。

【0093】また、組成物 (ロ) は、場合により

⑦ (B) 成分を除いた各成分を用いて前記④、⑤あるいは⑥の方法を実施したのち、(B) 成分を添加する方法

によっても調製することができる。なお、組成物 (ロ) においては、(A2) ~ (F) 成分以外の成分は、組成物を調整する適宜の段階で添加することができる。

【0094】感光性平版印刷版の製作

本発明の感光性平版印刷版は、本発明のコーティング組成物を支持体表面に塗布し、乾燥して製作する。前記支持体としては、紙、プラスチックフィルム、あるいは銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス等の金属板や、これらを二種以上組み合わせた複合材料を用いることができる。これらの中で、特に、ブラシ研磨またはボール研磨したアルミニウム板、ブラシ研磨したのち陽極酸化処理を施したアルミニウム板、電解研磨したのち陽極酸化を施したアルミニウム板が軽くて持ち運びやすいこと、形状安定性に優れること等から好ましい。

【0095】このような前処理を施したアルミニウム板には、さらに、ケイ酸アルカリ、リン酸ソーダ、フッ化ナトリウム、フッ化ジルコニウム、アルキルチタネート、トリヒドロキシ安息香酸等の単独液あるいは混合液による化成処理；ペーマイト処理、酢酸ストロンチウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、安息香酸カルシウム等の水溶液による被覆処理；ポリビニルピロリドン、ポリアミンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(2-ヒドロキシエチル)アクリレート等による被覆処理等を後処理として行うこともできる。

【0096】更には、支持体とコーティング組成物との密着性向上を目的に支持体に各種シランカップリング剤処理を行うこともできる。使用されるカップリング剤としては、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エポキシ基、ポリエチレノキシド基より選ばれる少なくとも一つの基を有するアルコキシシラン系カップリング剤が好ましい。また、本発明の平版印刷版の耐磨耗性向上を目的として、まず基板に下層としてコーティング組成物のバインダー材料である、アルコキシシラン化合物を塗布して層を形成させ、その上層としてコーティング組成物を塗布、乾燥して平版とすることもできる。ま

24

た、必要に応じて下層は各種有機ポリマー層を塗布利用することもできる。コーティング組成物の塗布方法についても特に制約はなく、バーコーター、ディップコーター、ダイコーター等の各種塗布機あるいはスクリーン印刷等の各種印刷機を用いて塗布することができる。また、従来公知の方法、例えば回転塗布、押出し塗布、ワイヤーバー塗布、ロール塗布、エアナイフ塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等を採用することもできる。コーティング組成物の塗布量は、用途により異なるが、固形分として $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましい。また塗布後の乾燥も、ホットプレート、オーブン、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等の各種加熱型乾燥機であればいずれでも良く、基材にもよるが $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 150^\circ\text{C}$ にて $1 \sim 30$ 分程度加熱することにより乾燥することができる。

【0097】平版印刷版の製作

感光性のコーティング組成物を塗布して得られた感光性平版印刷版に、所望のパターンに露光して平版印刷版を製作する。露光方法については、従来から感光性平版の露光に使用される各種露光装置を利用することができる。露光に使用される活性光線の光源としては、例えば水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、エキシマレーザー等を用いることができる。露光の仕方としては、例えばまず感光性平版の表面に所望の印刷用マスクを置き、これに上記光源を利用して露光させることで潜像を得ることができる。この際、光照射された部分が親水部分であり、マスクされた部分が疎水性を示す。すなわち水性インキを用いるのであればマスクはネガマスクとなり、油性インキを用いるのであればマスクはポジマスクとなる。必要露光量は通常 $100 \text{ mJ} \sim 5000 \text{ mJ}$ であり、安定的にコントラストを得る意味で 500 mJ 以上の露光が好ましい。また、本感光性平版印刷版に直接レーザーを用いて潜像を直接描くこともできる。レーザー露光の光量はレーザー波長にも依存するが、上記露光量と同様の範囲が好ましい。露光面は、表面洗浄等を目的に、純水あるいはアルコール等で処理することも必要に応じて可能である。露光後の平版の保存に特に制限はないが、可能な限り低温且つ暗所での保管が好ましい。

【0098】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。以下において部は重量部であり、%は重量%である。

コーティング組成物の製造 (合成例の原料は表 1 に一覧した)

評価方法

解像性: $\text{line}/\text{space} = 1/2$ のマスクで解像できた最

(14)

特開 2000-3046

25

小ライン幅で評価した。

汚れ : 印刷時に本来無地の部分にインキが付着しないものを“なし”とし、インキが付着したものを“あり”とした。

保存性 : 印刷特性 (解像性と汚れ) の評価をした平版を、常温暗所で3カ月間保管後に再度印刷特性を評価した。その結果が3ヶ月前と変わらず、保存性が優れているものを「良好」とした。

【0099】合成例1

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部、酸化チタンの水系ゾル100部

【アナターゼ型酸化チタン含量40% (平均粒径10nm)、水40%、アルコール20%】、シリカの溶媒系ゾル75部 (シリカ含量30%)、*i*-プロピルアルコール200部を加えて混合し、攪拌下、60℃で4時間反応させたのち、室温まで冷却し、3-アミノプロピルトリメトキシシラン20部を後添加して、固形分濃度23%の透明コーティング組成物 (I-a) を製造した。

【0100】合成例2、3

原料を表1に示すとおりにした以外は合成例1と同様に20して、固形分濃度20%の、透明コーティング組成物 (I-b) および (I-c) を製造した。固形分濃度はそれぞれ23%、21%であった。

合成例4

合成例1において、塗料用酸化チタン (ルチル型) 50部をさらに添加し、且つ *i*-プロピルアルコールの添加量を400部として反応を行った以外は、合成例1～3と同様にして、固形分濃度22%の着色コーティング組成物 (I-a') を製造した。

【0101】合成例5

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部、ジメチルジメトキシシラン50部、酸化チタンの水系ゾル200部【アナターゼ型酸化チタン含量40% (平均粒径10nm)、水10%、アルコール50%】、シリコン変性アクリル樹脂 (触媒化学工業 (株) 製カネカゼムラック、固形分濃度50%) 50部、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム20部、*i*-プロピルアルコール200部を加えて混合し、攪拌下、60℃で4時間反応させた。次いで室温まで冷却し、アセチルアセトン20部を後添加して、固形分濃度33%の透明組成物 (II-a) を得た。

【0102】合成例6

酸化チタンを配合せず、*i*-プロピルアルコールを減量

26

した他は合成例1と同様にして反応を行い、固形分濃度20%の透明コーティング組成物 (III-a) を製造した。

【0103】実施例1

厚さ0.24mmの1S材のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水性懸濁液を用いて表面研磨したのち、よく水洗した。このアルミニウム板を、10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に、70℃で60秒間浸漬してエッチングし、流水で水洗したのち、塩酸 (濃度35g/リットル)、ホウ酸 (濃度20g/リットル)、およびアルミニウムイオン (濃度20g/リットル) からなる電解液中、45℃にて、30A/dm²の電流密度で、30秒間電解研磨し、その後水洗、乾燥させた。

【0104】このようにして得たアルミニウム板に、合成例1の組成物 (I-a) をバーコーターを用いて塗布し、120度にて10分間乾燥して感光性平版印刷版を得た。これらの平版印刷版の感光層の乾燥重量は、それぞれ2.5g/m²であった。得られた感光性平版印刷版に、ネガフィルムおよびコダック社製ステップタブレットNo. 2を真空密着し、100mWの高圧水銀ランプを有するカールズス社製ライナーMA100型を用いて60秒露光した。光量は420nm波長にて18mW/cm²の照度であり、1080mJの露光を行うことにより平版印刷版試料 (1) を得た。

【0105】得られた印刷版 (1) を用いてスプリント印刷機にて印刷したところ、印刷汚れのない良好な印刷物が得られた。また、line/spaceが1/2の解像性評価用フィルムマスクを用いて、平版を試作し、印刷を行ったところ、解像できた最も細いライン幅は60μmであった。さらに、この平版印刷版を常温にて3ヶ月放置後に、再度印刷特性を評価した結果、ほぼ初期と同等の特性を有することから保存性もよいことが判明した。また、感光性平版印刷版の片面をアルミホイルで覆い、先と同様にライナーを用いて1100mJの露光を行った。本試料の露光部と非露光部 (アルミホイルで覆われていた部分) について、純水による接触角を測定したところそれぞれ10度と154度であった。

【0106】実施例2～5、比較例1

実施例1と同様に合成例2～6で得た組成物の評価を行った。結果は表1に示す。なお、合成例6の組成物 (II I-a) は比較例1である。

【0107】

【表1】

		実施例					比較例
		1	2	3	4	5	1
組成物の記号		I-a	I-b	I-c	I-d	II-a	III-a
A	メチルトリメタキシラン	100	60	100	100	100	100
	ジメチルジメタキシラン		40			50	
B	酸化チタン(水素ソル)	100	100	30	100	200	0
	酸化チタン(ルチル)				50		
D	トブールアルコール	200		125	400	200	160
	トブチルアルコール		200				
C	シリコン変性アクリル樹脂					50	
E	ジニプロホキシエチルアセテート			10		20	
	アルミニウム						
	ネオプロキシトリス(アセトアセテート)			25			
F	アセチルアセトン			5		20	
	アセチルアセトン						
G	シリカ(溶媒系ソル)	75			75		75
H	3-アミノプロピルトリメタキシラン	20			20		20
	ジメチルジメタキシラン		15				
評	解像性 (mμ)	60	50	60	80	60	印刷不能
	汚 れ	なし	なし	なし	なし	なし	評価不能
価	耐 刷 性	3万	4万	3万	3万	3万	—
	保 存 性	良好	良好	良好	良好	良好	—

【0108】

【発明の効果】本発明の感光性平版印刷版は、光重合性組成物を必要とせず、したがってその現像が不要という

30 画期的な特徴を有する環境に優しい技術である。本発明の感光性平版印刷版に露光して製作した平版印刷版は、耐汚染性、耐刷性および保存性に優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA06 AA11 AA12 AA13
AB03 AC01 AD01 BH03 CC03
CC20 DA18 FA19
2H096 AA06 BA16 BA20 EA02 GA60